Chemie.

Die Oxydation von optisch aktivem Camphen mit Bleitetraacetat

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
Fritz Neumann
aus Schweidnitz

Breslau 1940

Dissertationsdruckerei R. Nischkowsky (v. Heydebrand)

Referent: Prof. Dr. W. Hückel.
Korreferent: Prof. Dr. Jul. Meyer.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 3. 1940.

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

Die Oxydation von optisch aktivem Camphen mit Bleitetraacetat.

Theoretischer Teil.

W. Hückel und K. Hartmann [1]) führten als Erste die Oxydation von Camphen mit Bleitetraacetat durch. Hierzu benutzten sie ein inaktives Camphen, das aus einem linksdrehenden Camphen ($\alpha_D = -40^0$ in Alkohol) durch Racemisierung nach Meerwein [2]) hergestellt wurde.

Es galt nun zuerst ein Verfahren zu finden, optisch aktives Camphen in größeren Mengen herzustellen. Hückel und Nerdel [3]) hatten gefunden, daß bei der Umsetzung von Bornyl- und Isobornylamin mit salpetriger Säure unter Wagnerscher Umlagerung in der Hauptsache Camphenhydrat und Camphen entstanden. Da bei der Umsetzung des Bornylamins mit salpetriger Säure Nebenreaktionen auftraten (Bildung von d-α-Terpineol und Nitroisocamphan), wurde von mir zur Umsetzung ein stark linksdrehendes Gemisch der beiden Amine benutzt. Das Laboratoriumsverfahren von Leuckart und Bach [4]) wurde in technischem Maßstabe durchgeführt. Campher wurde mit Ammoniumformiat in einem großen Stahlautoklaven angesetzt und dabei in guter Ausbeute (95—99%) ein Gemisch der beiden Amine in Form ihrer Hydrochloride erhalten, Drehung in Wasser und Alkohol $[\alpha]_D^{22^0} = -27^0$. Nach der Formel:

$$m = \frac{\alpha - \alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_2} \cdot 100$$

m = Masse in 100 Tln. des Gemisches
α = abgelesene spezifische Drehung
α_1 = $[\alpha]_D$ des Isobornylaminhydrochlorids = $-44{,}2^0$ [5])
α_2 = $[\alpha]_D$ des Bornylaminhydrochlorids = $+22{,}7^0$

enthielt das Isomerengemisch bei einer Drehung von -27^0

---

[1]) W. Hückel u. Hartmann, B. 70, 959 (1937)
[2]) Meerwein u. Monfort, A 435, 207 (1924)
[3]) W. Hückel u. F. Nerdel. A 528, 57 (1937)
[4]) Leuckart u. Bach, B 20, 104 (1887)
[5]) Forster, Chem. Soc. 73, 386 (1898)

74,3% Isobornylaminhydrochlorid. Von einer weiteren Reinigung des Gemisches wurde Abstand genommen, da ja beide Amine das gewünschte und gesuchte Camphen gaben. Die einzelnen Kristallisationen des Isomerengemisches drehten zwischen —26° und —30° und ergaben bei der Umsetzung mit salpetriger Säure ein Camphen, das $[\alpha]_D = +96{,}69°$ in abs. Alkohol drehte. Bei den verschiedensten Ansätzen, die unter den verschiedensten Versuchsbedingungen umgesetzt wurden, — Änderung der Temperatur, Änderung der Reaktionsdauer — wurde gefunden, daß es nicht auf eine lange Reaktionsdauer ankommt, sondern vielmehr auf die Temperatur. Die günstigste Temperatur war 230—240° und dann genügten schon 2—3 Stunden, um den Campher fast quantitativ umzusetzen.

Das optisch aktive Camphen wurde in Eisessig bei 80° mit Bleitetraacetat oxydiert. Das Oxydationsprodukt war ein gelbliches Öl, das im Vakuum fraktioniert destilliert wurde.

Aus den Vorläufen, die bis zu 108° im Vakuum aufgefangen wurden und die einen stark ungesättigten Geruch haben, konnte ein Öl fraktioniert werden, das bei 90,5—91,5° im Vakuum überging und das einen ketonartigen Geruch hatte. Seine Drehung $[\alpha]_D^{23°} = +61{,}59°$ stimmt fast genau mit der von Tappe [6]) gefundenen Drehung des Camphenilons $[\alpha]_D^{18°} = -60{,}8°$ überein. Tappe war von einem Camphen ausgegangen, das $[\alpha]_D = -95{,}7°$ drehte. Das Oxim des Camphenilons konnte aber trotz längerem Stehen nicht kristallin erhalten werden.

Die Hauptfraktion, die das Enolacetat des Camphenilanaldehyds darstellt, zeigte nach nochmaligem Destillieren eine Drehung von $[\alpha]_D^{23°} = -25{,}91°$.

In den höher siedenden Anteilen mußte es bei sorgfältiger Arbeit und Destillation im Hochvakuum möglich sein, ein Diacetat zu finden. — Es ist aber auch leicht möglich, daß das Diacetat bei hohen Temperaturen zerstört wird. Wenn die Oxydation des Camphen mit Bleitetraacetat über das Diacetat verläuft, dann kann und muß das Diacetat, wenn es überhaupt zu fassen ist, in den höher siedenden Anteilen zu finden sein.

Eine kristallisierte Fraktion vom Schmelzpunkt 101°, wie sie Hartmann [7]) beim inaktiven Material angibt, konnte nicht gefunden werden.

---

[6]) Inaugural-Dissertation W. Tappe 1937
[7]) Diplomarbeit K. Hartmann 1937

Darstellung der beiden isomeren Alkohole.

(Isocamphanol I und II).

Von den beiden stereoisomeren Isocamphanolen waren bisher nur die inaktiven Formen bekannt. Im Verlauf der Arbeit gelang es, ihre aktiven Formen darzustellen.

Zur Darstellung einer Isomeren wurde das Enolacetat — und zwar wurden hierzu die schwächer drehenden Anteile benutzt — nach Semmler [8]) mit Alkohol und Natrium reduziert.

Siedepunkt 12 mm 106—108°, Schmelzpunkt 56°. Drehung in 5 ccm Alkohol 2 dm $\alpha_D = +0{,}54^\circ$ $[\alpha]_D^{20{,}5^\circ} = +21{,}39^\circ$.

Der saure Phthalsäureester des Camphenilylalkohols, der als Vergleich zum Hartmann'schen inaktiven Ester hergestellt wurde, hatte nach Umkristallisieren aus Petroläther einen Schmelzpunkt von 140°.

Drehung in 5 ccm Alkohol 2 dm

0,1019 g Substanz $\alpha_D = +0{,}20^\circ$ $[\alpha]_D^{24^\circ} = +19{,}63^\circ$.

Zur Reindarstellung wurde der rohe Alkohol über das 3,5-Dinitrobenzoat gereinigt, da sich die Dinitrobenzoate sehr leicht und quantitativ verseifen lassen und überdies gut kristallisieren. Das 3,5-Dinitrobenzoat des Camphenilylalkohols hat nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol einen Schmelzpunkt von 101—102°.

Drehung in 5 ccm Benzol 1 dm

0,1527 g Substanz $\alpha_D = +0{,}36^\circ$ $[\alpha]_D^{20^\circ} = +47{,}15^\circ$.

Das nach der Verseifung, die glatt verlief, erhaltene Isocamphanol I hat einen wenig intensiven Geruch und einen Schmelzpunkt von 64°.

Drehung in 5 ccm Alkohol 2 dm

0,2107 g Substanz $\alpha_D = +0{,}71^\circ$ $[\alpha]_D^{21^\circ} = +33{,}70^\circ$.

Der Drehwert des Isocamphanol I zeigt eine starke Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Als Lösungsmittel wurden außer abs. Alkohol noch Benzol, Cyclohexen und Cyclohexan verwandt.

---

[8]) F. W. Semmler, B. 42, 964 (1909)

Isocamphanol II.

Bei der katalytischen Reduktion des Enolacetats sowie des Camphenilanaldehyds mit Platinmohr wurde Camphenilanol erhalten, und zwar in besserer Ausbeute bei Benutzung des Aldehyds. Die Hydrierungen gehen sehr langsam und brauchen durchschnittlich für einen Ansatz von 10 g Aldehyd einen Tag. Der zur Hydrierung benutzte Camphenilanaldehyd, der mit fuchsinschwefliger Säure eine Rotfärbung gab, hatte einen Siedepunkt von 94,5—95,5°. Er war fest, mußte aber schnell weiter verarbeitet werden, da er durch Oxydation an der Luft unter Bildung von Camphenilansäure und etwas Isocamphenilansäure [9]) leicht zerfließt.

Drehung in 5 ccm Benzol 1 dm

0,3738 g Substanz $\alpha_D^{23^0} = +6{,}96$ $[\alpha]_D^{23^0} = +93{,}10^0$.

Das durch Hydrierung erhaltene Camphenilanol hatte einen Rohschmelzpunkt 78—81° und eine Drehung $[\alpha]_D^{22^0} = +34{,}37^0$. Es wurde über das 3,5 Dinitrobenzoat gereinigt, das einen Schmelzpunkt von 95—96° und eine Drehung in Benzol $[\alpha]_D^{19{,}5^0} = -46{,}01^0$ zeigte.

Drehung in 5 ccm Benzol 1 dm

0,0652 g Substnz $\alpha_D = -0{,}15$ $[\alpha]_D^{19{,}5^0} = -46{,}1^0$.

Bei der Verseifung, die länger als bei dem 3,5-Dinitrobenzoat des Camphenilylalkohols dauerte, wurde das Camphenilanol vom Schmelzpunkt 68,5—70° erhalten, mit einem an Campher erinnernden erfrischenden Geruch.

Drehung in 5 ccm Alkohol 2 dm

0,1058 g Substanz $\alpha_D = -0{,}23^0$ $[\alpha]_D^{21^0} = -21{,}74^0$.

Bräncker wirft in seiner Dissertation [10]) die Frage auf, ob die beiden von Hückel [11]) angegebenen Strukturen für die Isocamphanole zutreffen. Er hat bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in saurem Medium in beiden Fällen eine Dicarbonsäure, die Camphencamphersäure erhalten und keine Monocarbonsäure. Bräncker nimmt daher an, daß es sich hier um einen ringerweiterten sekundären Alkohol handelt.

---

[9]) Henderson-Heilbron, Soc. 99 (1891)
[10]) G. Bräncker, Dissertation Aachen 1939
[11]) W. Hückel u. K. Hartmann, B. 70, 959 (1937)

Daher wurde das Isocamphanol I mit CrO_3 in Eisessig oxydiert, der entstandene Camphenilanaldehyd wurde mit fuchsinschwefliger Säure nachgewiesen. Der Aldehyd wurde sofort ins Oxim übergeführt und dieses wieder mit Natrium und Äthanol zum Amin reduziert. In die ätherische Lösung wurde Salzsäuregas eingeleitet, wobei das Hydrochlorid ausfiel.

Drehung in 5 ccm Wasser 2 dm

0,1030 g Substanz $\alpha_D = +0{,}21^0$ $[\alpha]_D^{21^0} = +20{,}42^0$.

Der Drehungswert stimmt zu dem erhaltenen Werte für das Isocamphanol I, während für die d-Camphencamphersäure nur eine Drehung von $[\alpha]_D = +1{,}87^0$ (in Alkohol; p = 21,2) [12]) angegeben wird. Es ist vielleicht möglich, daß Bräncker bei seiner Oxydation mit $KMnO_4$ als Zwischenprodukt ein Äthylenoxyd erhalten hat, das dann nach der bekannten Äthylenoxydumlagerung Ringerweiterung erfahren könnte. Dadurch wäre die Entstehung einer Dicarbonsäure bei der Oxydation zu erklären.

Beschreibung der Versuche.

1. Isobornylaminhydrochlorid.

In einem Vorversuch wurden 20 g Campher mit 35 g Ammoniumformiat gut gemischt und in einem Kupferröhrenautoklaven im Ölbad 24 Stunden auf 200—210° erhitzt. Nach dem Öffnen, bei dem ein starker Geruch nach Ammoniak und Campher auftrat, wurde das zähflüssige Reaktionsprodukt mit konzentrierter Salzsäure versetzt und der unumgesetzte Campher mit Wasserdampf übergetrieben. 15 g Campher wurden wieder gewonnen, also ein Umsatz von 25%. Zur Zerstörung der gebildeten Formylverbindung wurde 3 Stunden mit konz. Salzsäure am Rückflußkühler gekocht, stark alkalisch gemacht und das Amin nun mit Wasserdampf übergetrieben. Es setzt sich im Kühler fest und wurde mit konz. Salzsäure herausgelöst. Mit Kalilauge wurde nun das Amin gefällt und mit Äther ausgeschüttelt. In die über Kalilauge getrocknete ätherische Lösung wurde Salzsäuregas geleitet und sofort fiel das weiße Chlorhydrat aus.

Drehung des Isobornylaminhydrochlorids: (1 = 1 dm) in Wasser:

0,5000 g Substanz 10 ccm 22° $\alpha_D = -1{,}35^0$ $[\alpha]_D = -27^0$

[12]) Aschan, A 375, 357 (1910)

in Alkohol:

0,5000 g Substanz 10 ccm 22° α_D = —1,35° daraus

$$[\alpha]_D = -27°.$$

Nach der Formel $m = \frac{\alpha - \alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_2} \cdot 100$, wobei

α = abgelesene spezifische Drehung

$\alpha_1 = [\alpha]_D$ des Isobornylaminhydrochlorids = —44,2°

$\alpha_2 = [\alpha]_D$ des Bornylaminhydrochlorids = +22,7°

enthielt das Gemisch 74,3% Isobornylaminhydrochlorid. Ausbeute 3 g.

In einem neuen Ansatz wurden dann 50 g Campher mit 75 g Ammoniumformiat gut gemischt im Stahlautoklaven von 3 Ltr. Inhalt 15 Stunden im Ölbad auf ungefähr 210° erhitzt. Dabei erhielten wir eine Innentemperatur von 125° und einen Druck von 20 Atm. Bei dem Versuch, den Autoklaven auf 225° Innentemperatur zu erhitzen, wurde er undicht. Bei der Aufarbeitung wurde ein Hydrochlorid von $[\alpha]_D^{21°}$ = —28° erhalten.

Zur Darstellung in größeren Mengen wurde 1 kg Campher am Reibeisen geschabt und mit 1½ kg Ammoniumformiat innig gemischt und mit einer Schicht des letzteren bedeckt, damit der sublimierende Campher an dieser Schicht noch in Reaktion treten kann. Das Ganze wurde in einem größeren Gefäß (Emailletopf) in einen 25 Ltr. Stahlautoklaven gebracht und dieser sofort auf eine Innentemperatur von 230—240° 2—3 Stunden erhitzt.

Der unumgesetzte Campher, dessen Gewicht bei 5 Ansätzen zwischen 10 und 30 g schwankte, wird aus stark salzsaurer Lösung mit Wasserdampf übergetrieben. Um ein Festsetzen im Kühler zu verhindern, wurde dauernd etwas Alkohol zugetropft; dasselbe gilt auch für das Amin, das aus der alkalischen Lösung anschließend übergetrieben wurde. Der Äther wurde abdestilliert, das Amin bis zur sauren Reaktion mit ½ konz. Salzsäure versetzt und in diese Lösung Salzsäuregas eingeleitet, wobei sich das Hydrochlorid nach einiger Zeit abscheidet. Bei gewöhnlicher Temperatur wurde eine Erstkristallisation erhalten, die ± 0° drehte, während beim Stehen im Eisschrank eine höher linksdrehende Kristallisation erhalten wurde. Durch Einengen der Lösungen wurden dann Kristallisationen gewonnen, die zwischen —26 bis —30,6° drehten.

2. Camphen.

Aus 85 g Isobornylaminhydrochlorid wurde mit Natronlauge das Amin freigemacht, abgesaugt, in 360 ccm 10 prozentiger Essigsäure gelöst und unter Eiskühlung und dauerndem Rühren mit einer konz. wässrigen Lösung von 35 g Natriumnitrit tropfenweise versetzt. Nachdem sich alles Natriumnitrit umgesetzt hatte, wurde bis zum Ende der Gasentwicklung auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde mit 10 prozentiger Natronlauge alkalisch gemacht und 1/4 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Das ausgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert.

5 Ansätze zu je 85 g Isobornylaminhydrochlorid ergaben eine zu destillierende Substanzmenge von 239 g. Die Destillationstemperatur stieg bei 12 mm Druck sofort auf 50°.

1. Fraktion	50 — 51°	64,4 g
2. „	60,5— 64°	24,1 g
3. „	93,5— 98°	136,4 g
4. „	101 —102°	6,2 g
5. Rückstand		7,9 g
		239,0 g

Drehung der Fraktion I Camphen (l = 1 dm)

in Alkohol: 0,6922 g Substanz 10 ccm 22° α = + 5,5° daraus $[\alpha]_D$ = +79,46°.

Bei nochmaliger Destillation bei 17 mm Druck geht das Camphen bei 50—52° über.

Drehung in Alkohol: (1 dm)

0,6374 g Substanz 10 ccm 22° α_D = 5,94 daraus $[\alpha]_D$ = +93,19°

Insgesamt wurden 2125 g Isobornylaminhydrochlorid umgesetzt. Das daraus erhaltene Camphen wurde über Natrium im Stickstoffstrom gekocht, destilliert und so 254 g reines Camphen erhalten.

Die gesamten übrigen Fraktionen wurden auch nochmals destilliert bei 18 mm:

Fraktion	50— 70°	29,4 g	
„	92— 94°	500 g	Camphenhydrat
„	115—120°	132 g	Öl und grüne

Kristalle, die Stickstoff enthalten.

Drehungen des Camphens.

Rohrlänge 2 dm 10 ccm

Alkohol abs.

0,5029 g Substanz

$\alpha_D^{19,5^0} = +\ 9,72^0$ $[\alpha]_D = +\ 96,69^0$

1,0037 g Substanz

$\alpha_C^{19,5^0} = +14,85^0$ $[\alpha]_C = +\ 73,98^0$

$\alpha_D = 19,14^0$ $[\alpha]_D = 95,35^0$

$\alpha_{Hg} = 23,05^0$ $[\alpha]_{Hg} = 114,82^0$

$\alpha_F = 31,13^0$ $[\alpha]_F = 155,08^0$

Benzol.

0,5069 g Substanz

$\alpha_D^{20^0} = +10,38^0$ $[\alpha]_D = +102,39^0$

1,0053 g Substanz

$\alpha_C^{20^0} = +15,79^0$ $[\alpha]_C = +\ 78,53^0$

$\alpha_D = 20,45^0$ $[\alpha]_D = 106,66^0$

$\alpha_{Hg} = 24,65^0$ $[\alpha]_{Hg} = 122,60^0$

$\alpha_F = 33,44^0$ $[\alpha]_F = 166,32^0$

Cyclohexan.

0,5054 g Substanz

$\alpha_D^{21^0} = +\ 9,83^0$ $[\alpha]_D = +\ 97,25^0$

1,0022 g Substanz

$\alpha_C = +15,04^0$ $[\alpha]_C = +\ 75,03^0$

$\alpha_D = 19,50^0$ $[\alpha]_D = 97,25^0$

$\alpha_{Hg} = 23,49^0$ $[\alpha]_{Hg} = 117,19^0$

$\alpha_F = 31,68^0$ $[\alpha]_F = 158,05^0$

Dioxan.

0,5017 g Substanz

$\alpha_D^{20^0} = +\ 9,94^0$ $[\alpha]_D = +\ 99,06^0$

0,9992 g Substanz

$\alpha_C^{20^0} = +15,20^0$ $[\alpha]_C = +\ 76,11^0$

$\alpha_D = 19,72^0$ $[\alpha]_D = 98,65^0$

$\alpha_{Hg} = 23,75^0$ $[\alpha]_{Hg} = 118,64^0$

$\alpha_F = 32,12^0$ $[\alpha]_F = 160,75^0$

Tetrachlorkohlenstoff.

0,5023 g Substanz

$\alpha^{20^0}_{D} = + 9{,}96^0 \quad [\alpha]_D = + 99{,}09^0$

1,0021 g Substanz

$\alpha^{20^0}_{C} = +15{,}21^0 \quad [\alpha]_C = + 75{,}89^0$

$\alpha_D = 19{,}50^0 \quad [\alpha]_D = 98{,}34^0$

$\alpha_{Hg} = 23{,}77^0 \quad [\alpha]_{Hg} = 118{,}60^0$

$\alpha_F = 32{,}18^0 \quad [\alpha]_F = 160{,}56^0$

Cyclohexen.

0,5018 g Substanz

$\alpha^{21{,}5^0}_{D} = + 9{,}82^0 \quad [\alpha]_D = + 97{,}65^0$

1,0055 g Substanz

$\alpha^{21{,}5^0}_{C} = +15{,}08^0 \quad [\alpha]_C = + 74{,}99^0$

$\alpha_D = 19{,}50^0 \quad [\alpha]_D = 96{,}97^0$

$\alpha_{Hg} = 23{,}65^0 \quad [\alpha]_{Hg} = 117{,}60^0$

$\alpha_F = 31{,}82^0 \quad [\alpha]_F = 158{,}23^0$

3. Darstellung von Bleitetraacetat.

In 1 Ltr. Eisessig, auf dem Wasserbad auf 80° erwärmt, wurden unter starkem Rühren 200 g Mennige in sehr kleinen Portionen schnell zugegeben. Hierbei darf die Temperatur nicht höher steigen, da sich sonst sofort Bleidioxyd abscheidet. Aus der filtrierten Lösung kristallisierte beim Erkalten das Bleitetraacetat in weißen Nadeln aus, die mit etwas Eisessig gewaschen, im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet wurden. Es muß mit dem Bleitetraacetat schnell gearbeitet werden, da es an der Luft leicht Wasser anzieht und Bleidioxyd gibt.

4. Oxydation von Camphen mit Bleitetraacetat.

30 g Camphen wurden in 450 ccm Eisessig gelöst und mit 120 g Bleitetraacetat versetzt, auf dem Wasserbad erwärmt (80°), bis alles Tetraacetat gelöst war. Dabei färbte sich die Lösung schwach gelb. Nach dem Erkalten wurde so lange mit Äther versetzt, wie sich Bleiacetat ausschied, das bald erstarrte. Die ätherische Lösung wurde abgegossen und öfter mit Wasser und 2-n-Sodalösung gewaschen, bis keine Essigsäure mehr vorhanden

war. Dann wurde über Kaliumcarbonat getrocknet und nach Absieden des Äthers destilliert bei 12 mm:

1. Vorlauf	48— 50°	6 g Camphen
2. Hauptfraktion	103—120°	20 g Enolacetat
3. Nachlauf	bis 160°	9 g gelblich
4. Rückstand.		

Die Hauptfraktion wurde bei 13 mm Druck nochmals destilliert:

1. Fraktion	bis 106°	2 g	$[\alpha]_D^{22,5^0} = +31,65^0$
2. „	106—108°	4 g	$[\alpha]_D = +19,75^0$
3. „	108—109°	11 g	$[\alpha]_D = -23,18^0$
4. „	109—115°	3 g	$[\alpha]_D = -7,75^0$

Bei den verschiedensten Oxydationsansätzen wurde als reinstes Enolacetat ein Produkt mit der Drehung $[\alpha]_D^{23^0} = -25,91^0$ erhalten.

Bei der nochmaligen Destillation der verschiedenen Vorläufe ging bei 90,5—91,5° ein farbloses Öl über mit einer Drehung von $[\alpha]_D^{23^0} = +61,59^0$ und dem Geruch von Camphenilon.

Camphenilylalkohol aus Enolacetat.

5 g des rohen Enolacetats wurden in 50 ccm abs. Alkohol mit 8 g Natrium reduziert. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser aufgenommen, und nach der Wasserdampfdestillation der übergetriebene Alkohol ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und der Äther an der Kolonne abgedampft. Der Rückstand hatte einen Rohschmelzpunkt von 56°.

Dieses Produkt wurde mit der doppelten Menge Phthalsäureanhydrid 6 Stunden bei 120—130° gehalten. Nach dem Erkalten wurde mit 10 prozentiger Caliumcarbonat-Lösung versetzt und ausgeäthert, wobei die Neutralstoffe in den Äther gingen. Die wässrige Lösung — enthaltend den sauren Ester und die überschüssige Phthalsäure — wurde mit 10 prozentiger Schwefelsäure angesäuert und mit Chloroform, in das nur der Ester ging, geschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Chloroform abdestilliert. Es blieb ein Rückstand von einem Rohschmelzpunkt von 136°, der nach zweimaligem Umkristalli-

sieren aus Petroläther 70—90 einen Schmelzpunkt von 140° zeigte.

Ausbeute: 1,5 g saurer Phthalsäureester.

Drehung: 2 dm Alkohol abs.

0,1019 g Substanz 5 ccm $\alpha_D^{24^0} = +0{,}2^0$ $[\alpha] = +19{,}63^0$.

3,5 - Dinitrobenzoat des alkalisch reduzierten Alkohols.

40 g Enolacetat (Drh.: —9,48° wenig und +4,31°) wurden in 400 ccm abs. Alkohol mit 65 g Natrium reduziert. Es wurden so 36,2 g Alkohol von einem Rohschmelzpunkt von 78—80° erhalten, die sofort in 400 ccm Pyridin mit 60 g Dinitrobenzoylchlorid, das man portionsweise zugibt, umgesetzt wurden. Dabei trat eine leichte Erwärmung ein. Es wurde aber noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, bis alles Dinitrobenzoylchlorid gelöst war, und über Nacht stehen gelassen.

Das Reaktionsprodukt wurde dann unter Rühren in überschüssige 10 prozentige Schwefelsäure eisgekühlt portionsweise eingetragen und etwas stehen gelasssen. Hierbei setzte sich der Ester schon ab, so daß er gut filtriert werden konnte. Er wurde in Äther gelöst und mit verd. Schwefelsäure zur Lösung der Pyridinreste gewaschen. Als der Geruch nach Pyridin verschwunden war, wurde mit Natriumbicarbonat gewaschen, bis die gelbe Farbe der Dinitrobenzoesäure verschwunden war. Schließlich wurde mit Wasser gewaschen, bis zur neutralen Reaktion und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Absieden des Äthers wurde ein Dinitrobenzoat erhalten, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol einen Schmelzpunkt von 101—102° zeigte.

Drehung in Benzol: 1 dm

0,1527 g Substanz 5 ccm $\alpha_D^{20^0} = +0{,}36^0$ $[\alpha] = +47{,}15^0$.

Verseifung des Dinitrobenzoats.

10 g des Dinitrobenzoats wurden mit 4 g Kalilauge in 40 ccm Methanol auf dem Wasserbad während 2 Stunden verseift. Bei der folgenden Wasserdampfdestillation setzte sich der Alkohol wieder im Kühler fest. Es wurde ausgeäthert, der Äther verdampft und so 5,3 g reiner Alkohol erhalten.

Drehungen: 2 dm 5 ccm

in Benzol:

0,1077 g Substanz $\alpha_D^{20,5} = +0{,}36^0$ $[\alpha] = +33{,}43^0$

0,1992 g Substanz $\alpha_D^{21^0} = +0{,}66^0$ $[\alpha] = +33{,}13^0$

Alkohol abs.

0,1229 g Substanz $\alpha_D^{10,5^0} = +0,42^0$ $[\alpha]_D = +34,17^0$

0,2107 g Substanz $\alpha_D^{21^0} = +0,71^0$ $[\alpha]_D = +33,70^0$

Cyclohexan:

0,1009 g Substanz $\alpha_D^{21^0} = +0,16^0$ $[\alpha]_D = +15,82^0$

0,2095 g Substanz $\alpha_D^{21^0} = +0,29^0$ $[\alpha]_D = +13,84^0$

Cyclohexen:

0,1259 g Substanz $\alpha_D^{20,5^0} = +0,30^0$ $[\alpha]_D = +23,83^0$.

Oxydation mit Chromsäure.

4 g des Camphenilylalkohols wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und zu dieser Lösung unter Kühlung 2 g CrO_3 in konzentrierter wässeriger Lösung langsam zugegeben. Da nach längerem Stehen noch keine Oxydation stattgefunden hatte, wurde kurze Zeit auf dem Wasserbad schwach erwärmt. Nach beendeter Oxydation wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Äther wurde über eine Kolonne abdestilliert und der Aldehyd (2,5 g), der mit fuchsinschwefliger Säure nachgewiesen wurde, sofort in 5 ccm Methanol mit 2,5 g Hydroxylaminhydrochlorid und 2,5 g Natriumacetat in 5 ccm Wasser versetzt und über Nacht stehen gelassen. Das Oxim (2,3 g) wurde ausgeäthert, gut getrocknet und sofort mit 2,5 g Natrium in 40 ccm abs. Alkohol reduziert. Das Amin wurde ausgeäthert, über KOH getrocknet und in die ätherische Lösung Salzsäuregas eingeleitet, wobei ein gallertartiger Niederschlag entstand. Der Niederschlag wurde abgesaugt und gedreht in Wasser: 2 dm 5 ccm

0,1030 g Substanz $\alpha_D^{21^0} = +0,21^0$ $[\alpha]_D = +20,42^0$.

Camphenilanaldehyd.

10 g Enolacetat wurden mit 4 g KOH in 50 ccm Methanol 1/2 Stunde auf dem Wasserbad verseift. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser aufgenommen, ausgeäthert und über Natriumsulfat getrocknet. Bei der Destillation wurden 7,4 g Camphenilanaldehyd erhalten.

Siedepunkt 94—95,5° weiß, an Campher erinnernde Masse, die leicht zerfließt.

Drehung: in Benzol: 5 ccm 1 dm 0,3738 g Substanz

$\alpha_D^{23^0} = +6{,}96^0$ $[\alpha]_D = +93{,}10^0$

in Alkohol abs.: 5 ccm 1 dm 0,3582 g Substanz

$\alpha_D^{23^0} = +6{,}49^0$ $[\alpha]_D = +90{,}59^0$

Camphenilanol aus Camphenilanaldehyd durch katalytische Hydrierung.

Die oben erhaltenen 7,4 g Camphenilanaldehyd wurden in 50 ccm Hydrieräther mit 0,5 g Platinmohr hydriert. Die Hydrierung geht langsam, ungefähr 1 Tag. Nachdem die errechnete Menge Wasserstoff aufgenommen worden war, wurde der Äther an der Kolonne abdestilliert und Camphenilanol kristallisierte aus. Rohschmelzpunkt 78—81°.

Rohdrehung in abs. Alkohol: 5 ccm 2 dm

0,2502 g Substanz $\alpha_D^{22^0} = -0{,}86^0$ $[\alpha]_D = -34{,}37^0$.

10 g Camphenilanol (Schmelzpunkt 69—70°) wurden in 100 ccm Pyridin mit 20 g Dinitrobenzoylchlorid versetzt, auf dem Wasserbad schwach erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Die Aufarbeitung des Dinitrobenzoats wurde, wie oben beschrieben, vorgenommen. Nach dem Absieden des Äthers wurden 14,3 g Dinitrobenzoat erhalten. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol hatte das Dinitrobenzoat einen Schmelzpunkt von 95—96° und zeigte eine Drehung von —46,01° in Benzol.

Drehung in Benzol: 1 dm 5 ccm

0,0652 g Substanz $\alpha_D^{19{,}5^0} = -0{,}15^0$ $[\alpha]_D = -46{,}01^0$.

Verseifung des Dinitrobenzoats.

5 g Dinitrobenzoat wurden mit 2 g KOH in 20 ccm Methanol während 6 Stunden verseift. Nach der Wasserdampfdestillation wurde ausgeäthert, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet und an der Kolonne destilliert.

Schmelzpunkt 68,5—70°. Ausbeute 2,3 g.

Drehung: 2 dm 5 ccm

in Benzol:

0,1100 g Substanz $\alpha_D^{21^0} = -0{,}25^0$ $[\alpha]_D = -22{,}73^0$

in Alkohol:

0,1058 g Substanz $\alpha_D^{21^0} = -0{,}23^0$ $[\alpha]_D = -21{,}74^0$.

in Cyclohexan:

0,1006 g Substanz $\alpha_D^{21^0} = -0{,}25^0$ $[\alpha]_D = -24{,}85^0$.

Lebenslauf.

Ich wurde am 16. Februar 1911 in Schweidnitz i. Schl. als Sohn des Gasthofpächters Robert Neumann und seiner Ehefrau Meta geb. Kahlert geboren. 1916 zogen meine Eltern nach Wüstegiersdorf i. Schl., wo ich bis zu meinem 10. Lebensjahre die Volksschule und anschließend die „Gehobenen Klassen" bis einschließlich Obertertia besuchte. Von Ostern 1926 ab besuchte ich die Oberrealschule zu Schweidnitz, an der ich März 1930 meine Reifeprüfung ablegte. Mit dem Sommersemester 1930 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Bonn, um es im Wintersemester 1931/32 an der Universität Breslau fortzusetzen. Im Wintersemester 1934/35 unterbrach ich mein Studium, um freiwillig 1 Jahr im Heer zu dienen. Im Wintersemester 1935/36 nahm ich mein Studium wieder auf, legte im Februar 1937 mein erstes Verbandsexamen und im April 1938 mein zweites Verbandsexamen ab. Seitdem arbeitete ich unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Hückel, dem ich an dieser Stelle meinen ganz besonderen Dank abstatten möchte, an der vorliegenden Arbeit.

Meine Lehrer waren in Bonn: die Professoren Pfeiffer, Dilthey, v. Antropoff, Kippenberger, Konen und Dr. Klein; und in Breslau: die Professoren H. Biltz, J. Meyer, Hückel, Koenigs, Schaefer, Spangenberg, die Dozenten Haberland, Neunhoeffer und Voß.